# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number:

55-022719

(43) Date of publication of application: 18.02.1980

(51)Int.Cl.

G03G 9/12

(21)Application number : 53-094916

(71)Applicant: RICOH CO LTD

(22)Date of filing:

03.08.1978

(72)Inventor: TSUBUSHI KAZUO

**KUROTORI TSUNEO** 

## (54) LIQUID DEVELOPER FOR ELECTROSTATIC PHOTOGRAPHY

## (57)Abstract:

PURPOSE: To improve the dispersion stability, polarity controllability, fixing power, transparency, etc. of the toner by forming the liquid developer for electrostatic photography by the use of the specific thio indigo base pigments as toner coloring agents.

CONSTITUTION: The thio indigo base pigments shown by formulal, e.g., such as of formulall, are used as coloring agents. The abovementioned pigments and resins are kneaded and dispersed in a small amount of carrier solution to form the concentrated toner which is then suitably diluted with the carrier solution, whereby the captioned liquid developer is obtained.

## 19 日本国特許庁 (JP)

⑩特許出願公開

# ⑩公開特許公報(A)

昭55—22719

f) Int. Cl.<sup>3</sup>G 03 G 9/12

識別記号

庁内整理番号 6715—2H 43公開 昭和55年(1980)2月18日

発明の数 1 審査請求 未請求

(全 4 頁)

## 50静電写真用液体現像剤

20特

頁 昭53—94916

222出

願 昭53(1978)8月3日

⑫発 明 者 津布子一男

東京都大田区中馬込1丁目3番 6号株式会社リコー内 ⑫発 明 者 黒鳥恒夫

東京都大田区中馬込1丁目3番 6号株式会社リコー内

⑪出 願 人 株式会社リコー

東京都大田区中馬込1丁目3番

6号

個代 理 人 弁理士 月村茂

外1名

明 細 1

1. 発明の名称

静電写真用液体現像剤

2. 特許請求の範囲

$$R_{s} \xrightarrow{R} C = C \xrightarrow{R} R_{s}$$

〔但しR<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>はH , -C n H  $_{2n+1}$ 、又は- O C n H  $_{2n+1}$  ( 1  $\leq$  n  $\leq$  1 0 ) , R<sub>2</sub> はハロゲン , -NH ( C n'H  $_{2n'+1}$  ) , -N ( C n'H  $_{2n'+1}$  )  $_{2}$  ( 1  $\leq$  n'  $\leq$  5 ) , -NH C H  $_{1}$  - O , -NH - O

ин., -ин-О-инсн., -ин-О-и (сн.), хи - ин-О)

で示されるチォインジゴイド系頻料を含有する る 静電写真用液体現像剤。

#### 8. 発明の詳細な説明

本発明はチオインジゴイド系額料を含有する 静電写真用液体現像剤に関する。

電子写真法、静電配無法等の静電写真法、静電配無法等の静電写真像とでも思えている。被像の可視化には一個では現象を使用される。被係を対している。を受ける。を受ける。を受ける。を受ける。を受ける。を使用中によりを使用を受ける。を使用中では保存中、トナーは現象をでは、また安定に分散している。とが要求される。

従来、このようなトナーの着色に使用される 着色剤としてはカーボンプラックのような無機 顔料やフタロシアニンブルー、スカイプルー、 ローダミンレーキ、マラカイトグリーンレーキ メチルバイオレットレーキ、ピーコックブルー レーキ、ナフトールグリーン B、ナフトールグ リーンY、ナフトールイエロー B、パーマネン トレツド4R、プリリアシトフアストスカーレ ツト、ハンザイエロー、ペンジジンイエロー等 の有機顔料等が知られているが、その多くは分 散性が悪く、また値性制御性を持たないため、 これらの顔料を用いた液体現像剤では長期に亘 つて使用又は保存すると、分散安定剤や極性制 御剤が担体液に溶解するなどしてその機能を失 ない、トナーの豪集を起こしたり、極性が不明 瞭になり、画像品質の低下を招くという欠点が あつた。そこでこのような欠点を改良するため、 顔料に表面処理を施したり、或いはカーポンプ ラックの場合はクラフト化して顔料自体に分散 性や極性制御性を与える提案がなされているが、 未だ満足し得る結果は得られていない。 しかも 従来の着色剤は透明性、着色力に劣るため、カ ラートナー用としても満足し得るものではなか つた。

本発明の目的はトナーの着色剤としてチォインジゴイド系類料を用いることによりトナーの 分散安定性、極性制御性、着色力及び透明性を 向上した静電写真用液体現像剤を提供すること である。

即ち本発明の液体現像剤は一般式

$$R_1 - \bigcirc C = C - \bigcirc R_1$$

$$R_2 - \bigcirc C = C$$

$$R_3 - \bigcirc R_4$$

〔但しR,,R,はH,,-CnH<sub>2n+1</sub> 又は-0 CnH<sub>2n+1</sub> (1 $\leq$ n10),R,はハログン、-NH (Cn'H<sub>2n+1</sub>),-N(Cn'H<sub>2n'+1</sub>)<sub>2</sub> (1 $\leq$ n $\leq$ 5)

で示されるチォインジゴイド系顔料を含有する ことを特徴とするものである。

本発明で使用される前配一般式のチォインジ ゴイド系額料は従来の漕色剤とは異なり、分散 性が良く、また構造上カーボンブラック等の顔

料自体の極性を明瞭にすることもでき、しかも 透明性や着色力もすぐれている等の特長を持つ ている。このため分散安定剤や個性制御剤を併 用することなく、トナーの分散安定性及び極性 制御性を改善することができるし、また分散安 定剤や極性制御剤を使用しないので、本発明の 液体現像剤では長期の使用又は保存によつても、 トナーが豪集したり極性が不明瞭になることは なく、従つて常時、良質の画像を形成すること ができる。更に本発明のチオインジゴイド系顔 料は透明性及び、着色力がすぐれているので、特 にトナーの透明性、着色の必要なカラートナー 用として好適である。なおトナーの分散安定性 及び極性制御性の改善は前記一般式のR.及びR. 基(樹脂及び担体液との相溶性を与える)も若 干関与するが、主としてRa基によるものと考え られる。

次に前記一般式のチォインジゴイド系顔料の 具体例を構造式で示す。 **顧料No**.

$$CH, \quad CH, \quad CH,$$

$$C_{1}H, 0 C_{2}H, C_{3}H$$

$$C_{1}H, 0 C_{4}H, C_{5}H$$

$$C_{1}H, C_{2}H$$

$$C_{1}H, C_{2}H$$

$$C_{1}H, C_{2}H$$

$$C_{1}H, C_{2}H$$

$$C_{2}H$$

$$C_{3}H$$

$$C_{4}H$$

$$C_{5}H$$

$$C = C = C$$

$$C = C$$

調明

$$= C \underbrace{ \begin{array}{c} C \\ C \\ C \\ C \\ C \\ C_{10} H_{10} \end{array}}_{C \cap H_{10} H_{10}} + N \cdot \underbrace{ \begin{array}{c} C \\ C \\ C \\ C \\ C_{10} H_{10} \end{array}}_{C \cap H_{10} H_{10}} + N \cdot \underbrace{ \begin{array}{c} C \\ C \\ C \\ C \\ C_{10} H_{10} \end{array}}_{C \cap H_{10} H_{10}} + N \cdot \underbrace{ \begin{array}{c} C \\ C \\ C \\ C \\ C_{10} H_{10} \end{array}}_{C \cap H_{10} H_{10}} + N \cdot \underbrace{ \begin{array}{c} C \\ C \\ C \\ C \\ C_{10} H_{10} \end{array}}_{C \cap H_{10} H_{10}} + N \cdot \underbrace{ \begin{array}{c} C \\ C \\ C \\ C \\ C_{10} H_{10} \end{array}}_{C \cap H_{10} H_{10}} + N \cdot \underbrace{ \begin{array}{c} C \\ C \\ C \\ C \\ C_{10} H_{10} \end{array}}_{C \cap H_{10} H_{10}} + N \cdot \underbrace{ \begin{array}{c} C \\ C \\ C \\ C \\ C_{10} H_{10} \end{array}}_{C \cap H_{10} H_{10}} + N \cdot \underbrace{ \begin{array}{c} C \\ C \\ C \\ C_{10} H_{10} \end{array}}_{C \cap H_{10} H_{10}} + N \cdot \underbrace{ \begin{array}{c} C \\ C \\ C \\ C_{10} H_{10} \end{array}}_{C \cap H_{10} H_{10}} + N \cdot \underbrace{ \begin{array}{c} C \\ C \\ C \\ C_{10} H_{10} \end{array}}_{C \cap H_{10} H_{10}} + N \cdot \underbrace{ \begin{array}{c} C \\ C \\ C \\ C_{10} H_{10} \end{array}}_{C \cap H_{10} H_{10}} + N \cdot \underbrace{ \begin{array}{c} C \\ C \\ C \\ C_{10} H_{10} \end{array}}_{C \cap H_{10} H_{10}} + N \cdot \underbrace{ \begin{array}{c} C \\ C \\ C \\ C_{10} H_{10} H_{10}} + N \cdot \underbrace{ \begin{array}{c} C \\ C \\ C \\ C_{10} H_{10} H_{10}} + N \cdot \underbrace{ \begin{array}{c} C \\ C \\ C \\ C_{10} H_{10} H_{10}} + N \cdot \underbrace{ \begin{array}{c} C \\ C \\ C_{10} H_{10} H_{10}} + N \cdot \underbrace{ \begin{array}{c} C \\ C \\ C \\ C_{10} H_{10} H_{10}} + N \cdot \underbrace{ \begin{array}{c} C \\ C \\ C \\ C_{10} H_{10} H_{10}} + N \cdot \underbrace{ \begin{array}{c} C \\ C \\ C \\ C_{10} H_{10}} + N \cdot \underbrace{ \begin{array}{c} C \\ C \\ C \\ C_{10} H_{10}} + N \cdot \underbrace{ \begin{array}{c} C \\ C \\ C \\ C_{10} H_{10} H_{10}} + N \cdot \underbrace{ \begin{array}{c} C \\ C \\ C \\ C_{10} H_{10} + N \cdot \underbrace{ \begin{array}{c} C \\ C \\ C \\ C_{10} H_{10} + N \cdot \underbrace{ \begin{array}{c} C \\ C \\ C \\ C_{10} H_{10} H_{10} + N \cdot \underbrace{ \begin{array}{c} C \\ C \\ C \\ C_{10} H_{10} + N \cdot \underbrace{ \begin{array}{c} C \\ C \\ C \\ C_{10} H_{10} + N \cdot \underbrace{ \begin{array}{c} C \\ C \\ C \\ C_{10} H_{10} + N \cdot \underbrace{ \begin{array}{c} C \\ C \\ C \\ C_{10} H_{10} + N \cdot \underbrace{ \begin{array}{c} C \\ C \\ C_{10} H_{10} + N \cdot \underbrace{ \begin{array}{c} C \\ C \\ C \\ C_{10} H_{10} + N \cdot \underbrace{ \begin{array}{c} C \\ C \\ C \\ C_{10} H_{10} + N \cdot \underbrace{ \begin{array}{c} C \\ C \\ C_{10} H_{10} + N \cdot \underbrace{ \begin{array}{c} C \\ C \\ C_{10} H_{10} + N \cdot \underbrace{ \begin{array}{c} C \\ C \\ C_{10} H_{10} + N \cdot \underbrace{ \begin{array}{c} C \\ C \\ C_{10} H_{10} + N \cdot \underbrace{ \begin{array}{c} C \\ C \\ C_{10} H_{10} + N \cdot \underbrace{ \begin{array}{c} C \\ C \\ C_{10} H_{10} + N \cdot \underbrace{ \begin{array}{c} C \\ C \\ C_{10} H_{10} + N \cdot \underbrace{ \begin{array}{c} C \\ C \\ C_{10} H_{10} + N \cdot \underbrace{ \begin{array}{c} C \\ C \\ C_{10} H_{10} + N \cdot \underbrace{ \begin{array}{c} C \\ C \\ C_{10} H_{10} + N \cdot \underbrace{ \begin{array}{c}$$

$$\begin{array}{c|c} CH_1 & O & O & CH_2 \\ \hline B & C & C & C & C \\ \hline CH_2 & C & C & C \\ \hline CH_3 & C & C & C \\ \hline CH_4 & C & C \\ \hline CH_5 & C & C \\ \hline CH_6 & C & C \\ \hline CH_7 & C & C \\ \hline CH_8 & C \\ CH_8 & C \\ \hline CH_8 & C \\ \hline$$

$$CH_{\bullet} \qquad CH_{\bullet} \qquad CH_{\bullet}$$

$$\begin{array}{c|c} c & c & c \\ \hline c & c & c \\ \hline c & c & c \\ \hline \end{array}$$

本発明の液体現像剤を作るには前配一般式の 顔料と樹脂と少量の担体液とをポールミル、ア トライター等の分散機で混練分散して機縮トナ ーとし、これを多量の担体液で希釈すればよい。 担体液としては高絶縁性、低誘電率の脂肪族 又は脂環式の炭化水素及びそのハロゲン誘導体、 例えばn-ヘキサン、シクロヘキサン、デカリ ロシン等(市販品ではエキソン社製アイ ソパー G.H , シエル石油社製シエルソル 7 1 等) がある。また樹脂としてはアクリル又はメタク リル系樹脂、スチレン系樹脂、ポリプテン、ロ ジン変性、マレイン酸樹脂等が使用できる。

以下に実施例を示す。

#### 実施例1

類料Na.1

ぎなかつた。

8.0 0

スチレン/ラウリルメタクリレート=10/90

よりなる混合物をアトライターで15時間混練

分散し、高透明度の濃縮トナーを作成した。こ のトナーの粒径は 0.20 A で、また粒度は 2 0

eps であつた。次にこれを実施例1と同様に強

制劣化させた後、粒径及び粘度を測定したとこ

ろ、夫々 0.2 2 μ 及び 2 5 apa に変化したに過

更に製造初期の濃度トナー109をアイソバ

- G 2 1 で希釈し、マゼンタ用液体現像剤を調

製し、実施例1と同様にして形成した静電潜像

を現像したところ、色再現の良いカラーコピー

像が得られた。なおとのよりに色再現が良かつ

たのはトナーの粒径が小さいこと及びトナーの

透明度が高いことによるためと思われる。

(重量比)の共重合体

アイソパー G

659 1009

よりなる混合物をポールミル中で80時間混練 分散して機縮トナーとした後、その209を1 1のアイソパーGで希釈して液体現像剤を作成 した。次に常法により酸化亜鉛~樹脂分散系感 光紙に静電潜像を形成し、前記現像剤を用いて 現像を行なつたところ、画像濃度 0.680 赤色 コピーが得られた。なおこの現像剤のトナーの 粒径は 0.2 5 µ であつた。更にこの現像剤を50 でで80日間放置して強制劣化させた後、同様 にして現像を行なつたところ、画像濃度は 0.60 で殆んど変化がなかつた。またこの時のトナー の粒径も0.26μで殆んど変化が認められなか つた。

実施例2

颜料 NO. 2 1 5 9

ラウリルメタクリレート/アクリル酸=90/10

(重量比)の共重合体

509

アイソパー G

頻料 Nn 5 フタロシアコンプルー 1 9

8 9

カーポンプラック (三菱化成製 MA-11)10g

ロジン変性マレイン酸樹脂(徳島精油製MRP)

509 1009

実施例 8

アイソバーG

よりなる混合物をポールミルで 2 5 時間混練分散して濃縮トナーを作成した後、その 1 5 9 をアイソパー G 2 4 に分散し液体現像剤とした。以下、この現像剤を用いて実施例 1 と同様な方法で現像を行なつたところ、濃度 1.2 5 でシャープネスの良い画像が形成された。

比較のため、本実施例で顔料 No. 5 を除いて同様にして液体現像剤を作成し、現像を行なつたが、濃度 0. 8 2 でシャープネスの悪い画像が得られた。

### 実施例 4

カーボンプラック(三菱化製M A - 1 1 ) 2 0 g 類科 No. 4 5 g スチレン~ブタジエン共重合体 6 5 g アイソパー G 1 2 0 g

よりなる混合物をアトライターで 8 時間混練分散して濃縮トナーとし、その 8 0 9をアイソパー G 2 4 に希釈して液体現像剤を作成した。この現像剤のトナーの粒径は 0.2 8 4 であつた。以下、この現像剤を用いて実施例 1 と同様な方

法で現像を行なつたところ、 濃度 1.28 でシャープネスが良く、且つにじみのない画像が形成された。

一方、比較のため本実施例で類科NO.4を除いた他は同じ方法で液体現像剤(トナーの粒径0.82μ)を作成し、同様に現像を行なつたところ、濃度 0.86 でシャープネスが悪く、且つにしみのある画像が形成された。

次にこれら2種の現像剤を実施例1と同様に強制劣化せしめ、粒径を測定したところ、本発明品では0.28μで全く変化せず、また沈降も殆んど生じなかつたのに対し、比較品では0.48μとかなり大きくなり、しかもトナーの塊が沈降していた。

特 許 出 願 人 株式会社 リョッパ 「代理人 弁理士 月 村 の

